

明 細 書

熱硬化型エポキシ樹脂組成物および透明材料

技術分野

本発明は、透明性、寸法安定性、耐熱性に優れた硬化物を形成する熱硬化型エポキシ樹脂組成物、及びこの組成物を使用した透明材料に関する。

背景技術

近年、液晶や有機EL（エレクトロルミネッセンス）が用いられた表示装置が各種携帯機器に搭載され、携帯機器の小型化、薄型化、軽量化が進められている。液晶や有機ELが用いられた表示装置の基板や表示部分には、ガラスが使用されているが、ガラスは、比重が大きい上に衝撃に弱いため何らかの代替品が望まれている。

しかし、代替品として熱可塑性樹脂では、耐熱性や透明性が十分でない。又、現在市販されている芳香族系のエポキシ樹脂も硬化物の透明性が不十分であり、さらに、比較的透明性のよい非芳香族系のエポキシ樹脂も硬化物の耐熱性、透明性、寸法安定性が十分でないなど問題がある。

特開平2-169620号公報には、脂環式酸無水物とエポキシ樹脂の硬化物で液晶パネル用透明基板を作製する技術が開示されているが、耐熱性や寸法安定性が不十分であった。

本発明の課題は、耐熱性、寸法安定性、透明性に優れた、ガラス基板等の代替品となる熱硬化型樹脂組成物を提供することである。

発明の開示

本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、脂環エポキシ化合物からエステル結合

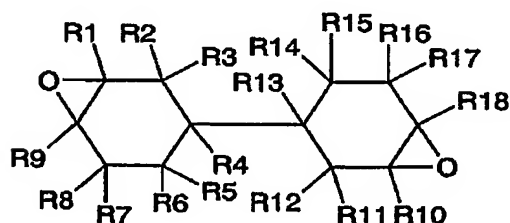
を外すことで、透明性が保たれたままエポキシ樹脂の耐熱性、寸法安定性が向上することを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明の第1は、(A) 分子内に2個の脂環式エポキシ基を有し、エステル結合を有さない非エステル型脂環エポキシ化合物10～99重量%、及び、(B) 上記(A)と異なるエポキシ化合物90～1重量%、((A)と(B)の合計は100重量%)からなる(E)エポキシ組成物100重量部に対し、(C)カチオン重合開始剤0.01～20重量部を配合してなる熱硬化型樹脂組成物を提供する。

本発明の第2は、さらに、該(E)エポキシ組成物100重量部に対し、(D)上記(A)及び(B)以外のエポキシ基を有するアクリル樹脂50重量部以下を配合してなる本発明の第1に記載の熱硬化型樹脂組成物を提供する。

本発明の第3は、(D)エポキシ基を有するアクリル樹脂が、エポキシ基の他に水酸基も有するものであることを特徴とする本発明の第2に記載の熱硬化型樹脂組成物を提供する。

本発明の第4は、(A)非エステル型脂環エポキシ化合物が、構造式(1)で表されるエポキシ化合物であることを特徴とする本発明の第1～3のいずれか1項に記載の熱硬化型樹脂組成物を提供する。

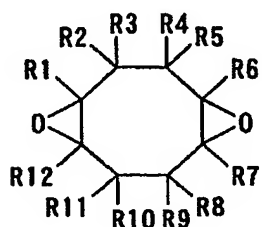


式(1)

(式中でR1～R18は、それぞれ同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

本発明の第5は、(A)非エステル型脂環エポキシ化合物が構造式(3)で表さ

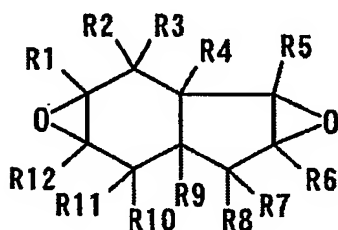
れるエポキシ化合物であることを特徴とする本発明の第1～3のいずれか1項に記載の熱硬化型樹脂組成物を提供する。



式(3)

(式中でR1～R12は、それぞれ同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

本発明の第6は、(A)非エステル型脂環エポキシ化合物が構造式(5)で表されるエポキシ化合物であることを特徴とする本発明の第1～3のいずれか1項に記載の熱硬化型樹脂組成物を提供する。



式(5)

(式中でR1～R12は、それぞれ同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

本発明の第7は、本発明の第1～6のいずれかに記載の熱硬化型樹脂組成物を、加熱により硬化させた透明材料を提供する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明における熱硬化型樹脂組成物は、加熱によって、カチオン重合を起こして硬化する樹脂組成物であり、(A)非エステル型脂環エポキシ化合物10～99重

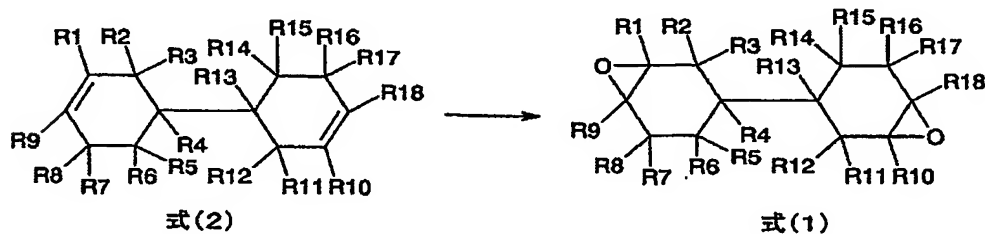
量%、及び、(B) 上記 (A) と異なるエポキシ化合物 90～1 重量%、((A) と (B) の合計は 100 重量%) からなるエポキシ組成物 (E) 100 重量部に対し、(C) カチオン重合開始剤 0.01～20 重量部を配合してなるもの、あるいは、(A) 非エステル型脂環エポキシ化合物 10～99 重量%、及び、(B) 上記 (A) と異なるエポキシ化合物 90～1 重量%、((A) と (B) の合計は 100 重量%) からなるエポキシ組成物 (E) 100 重量部に対し、(C) カチオン重合開始剤 0.01～20 重量部、及び (D) 上記 (A) および (B) と異なるエポキシ基を有するアクリル樹脂 50 重量部以下を配合してなるものである。

(A) 非エステル型脂環エポキシ化合物 ((A) 成分ともいう。)

本発明における (A) 非エステル型脂環エポキシ化合物は、分子内に 2 個の脂環式エポキシ基を有し、エステル結合を有さない化合物であり、その具体例としては、下記の式 (1)、(3)、(5) で示される化合物を挙げることができる。

式 (1) の非エステル型脂環エポキシ化合物において、R1～R18は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基 (炭素数 1～6)、又は置換基を有してよいアルコキシ基 (炭素数 1～6) を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい。

式 (1) の非エステル型脂環エポキシ化合物は、例えば、ビスクロヘキシルー 3, 3'-ジエン骨格を持つ下記式 (2) で表わされる不飽和化合物を有機過カルボン酸または過酸化水素水によって酸化させて製造することができる。



式 (3) で表される非エステル型脂環エポキシ化合物において、R1～R12は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基

(炭素数 1～6)、又は置換基を有してよいアルコキシ基(炭素数 1～6)を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい。

式(3)の非エステル型脂環エポキシ化合物は、例えば、シクロオクタジエン骨格を持つ下記式(4)で表わされる不飽和化合物を、有機過カルボン酸または過酸化水素水によって酸化させることにより製造することができる。



式(5)で表される非エステル型脂環エポキシ化合物において、R1～R12は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基(炭素数 1～6)、又は置換基を有してよいアルコキシ基(炭素数 1～6)を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい。

式(5)の非エステル型脂環エポキシ化合物は、例えば、脂環式インデン骨格を持つ下記式(6)で表わされる不飽和化合物を、有機過カルボン酸または過酸化水素水によって酸化させることにより製造することができる。



(B) 上記(A)と異なるエポキシ化合物((B)成分ともいう。)

本発明における(B)上記(A)と異なるエポキシ化合物は、分子中にエポキシ基を1個以上、好ましくは1～2個有する化合物である。このエポキシ基は脂環式エポキシ基でも脂環式エポキシ基以外のエポキシ基でもよい。

(B)成分で、分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物の具体例としては、ジシクロペンタジエンジエポキシド、リモネンジエポキシド、ジ(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル3',

4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル)メチル3', 4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エチレン-1, 2-ジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート)、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシランなどが挙げられ、中でも3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアルコール、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシランが好ましい。尚、これらの化合物は単独で又は2種以上組合わせて使用することができる。ここで、(B)成分には、エステル型脂環エポキシ化合物を使用しても差し支えない。

非エステル型脂環エポキシ化合物である(A)成分の割合が多ければ、(B)成分にエステル型脂環エポキシ化合物を使用しても透明性は保たれる。

但し(E)エポキシ組成物中のエステル結合を有する化合物の含有率は、50重量%未満である。

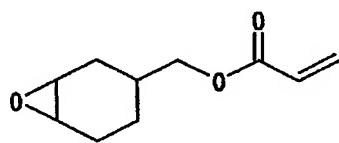
(B)成分で、分子中に脂環式エポキシ基以外のエポキシ基を有する化合物としては、ビスフェノールA型およびF型に代表される各種ビスフェノール型のジグリシジルエーテル(市販品としては、エピコート828, 806(ジャパンエポキシレジン社製)YD-128(東都化成製)など)、核水添ビスフェノール型エポキシ樹脂(市販品としては、HBE-100(新日本理化製)、YX-4000(ジャパンエポキシレジン社製)、YX-8000(ジャパンエポキシレジン社製)など)が挙げられる。その他に、シクロヘキサンジメタノールのジグリシジルエーテルなどの環状脂肪族骨格を持ったグリシジルエーテル(市販品としては、DME-100(新日本理化製)など)、ノボラック型フェノール樹脂のグリシジルエーテル、DCPD(ジシクロペンタジエン)などとの共重合ノボラック型フェノール樹脂のグリシジルエーテル、ナフタレンなどの多環芳香族のグリシジルエーテル、脂環骨格に末端エポキシを持つエポキシ樹脂(市販品としては、EHPE-3150, EHPE-3150CE(ダイセル化学工業製)など)、エポキシ基を持ったシリ

コン樹脂（市販品としては、A-186（日本ユニカー製）、KBM303、KBM403、KBM42（信越化学工業製）など）も挙げられる。

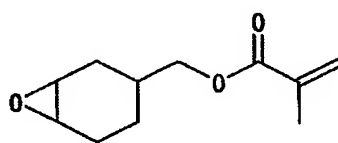
（D）エポキシ基を有するアクリル樹脂（（D）成分ともいう。）

本発明における（D）エポキシ基を有するアクリル樹脂は、エポキシ基の他に必要に応じて水酸基も有するアクリル樹脂であり、エポキシ基を含むモノマーを重合するか、又は、エポキシ基を含むモノマーと水酸基を含むモノマーを共重合することで得ることができるものであり、上記（A）成分および（B）成分以外のエポキシ化合物である。

エポキシ基を含むモノマーとしては、グリシジル基又は、これと類似の末端エポキシ基を持つ化合物、脂環エポキシなどを有する（メタ）アクリル酸エステルなどを挙げることができる。具体例としては、グリシジル（メタ）アクリレート、2-メチルグリシジル（メタ）アクリレート、エポキシ化イソプレニル（メタ）アクリレート、さらに以下の構造式のエポキシ基含有（メタ）アクリレート CYM M-100及び、CYM A-200（ダイセル化学工業製）などが挙げられる。



[CYM A-200]



[CYM M-100]

一方、水酸基を含有するモノマーとしては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、及びこれらの水酸基含有（メタ）アクリレートの水酸基をカプロラクトン変性したモノマー（商品名FM-1、FM-3、FM-10、FA-1、FA-3でダイセル化学工業より市販されている。）が挙げられる。

本発明における（D）エポキシ基を有するアクリル樹脂には、モノマーとして、エポキシ基を含むモノマーと水酸基を含むモノマーの他、通常のアルキル（メタ）アクリレート単量体を使用することができる。

通常のアルキル（メタ）アクリレート単量体としては、メチル（メタ）アクリレ

ート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-、*i*-又は t -ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の如き（メタ）アクリル酸の炭素数1～24のアルキル又はシクロアルキルエステル；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸の炭素数1～8個のヒドロキシアルキルエステル；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸などの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸；（メタ）アクリルアミド、*N*-メチル（メタ）アクリルアミド、*N*-エチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、*N*-メチロール（メタ）アクリルアミド、*N*-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、*N*-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド又はこれらの誘導体；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体；プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、（メタ）アクリロニトリル、ビニルピバレート、ベオバモノマー（シェル化学社製、分岐脂肪酸のビニルエステル）、サイラプレーンFM0711、同FM0721、同FM0725（以上、いずれもチッソ社製、末端にメタクリロイル基を有するポリジメチルシロキサンマクロモノマー）、その他ビニル単量体を挙げることができる。

本発明における（D）エポキシ基を有するアクリル樹脂を上記モノマーから製造する際には、重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、ジ- t -ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2，4-ジクロロペンゾイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、 t -ブチルヒドロパーオキシド、アセチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、コハク酸パーオキシド、ジアセチルパーオキシジカーボネート、 t -ブチルパーオキシアセテート、AIBN（2，2'-アゾビスイソブチロニトリル）、A

BN-E (2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル))、ABN-V (2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル))、パーブチルO (t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート) などを使用することができる。

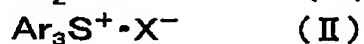
重合開始剤の使用量は、モノマー100重量部に対して、1～10重量部、好ましくは、3～6重量部である。重合開始剤は、一部あらかじめ反応器に仕込んでおいてもよいし、モノマーに配合しても、又は配合せず別々に添加してもよい。また、モノマーを仕込んだ後に開始剤を追加仕込みにしてもよい。

重合温度は、90～130℃で、好ましくは、100～120℃である。温度が、130℃超では、重合が不安定になり高分子量の化合物が多く生成し好ましくない。一方、90℃未満では、重合時間が長くなり好ましくない。

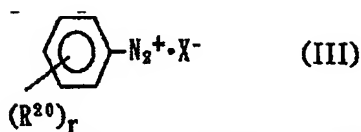
本発明における(D)エポキシ基を有するアクリル樹脂中のエポキシ基の量は、オキシラン酸素濃度として、4～12%、好ましくは、5.5～11.5%である。又、エポキシ基の他に水酸基も有するアクリル樹脂中の水酸基の量は、水酸基価として1～300(単位:mg-KOH/g)の範囲が好ましく、更に、1.5～250(単位:mg-KOH/g)の範囲がより好ましい。

(C) カチオン重合開始剤 ((C) 成分ともいう。)

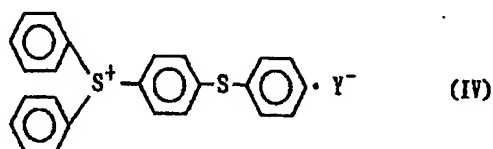
本発明における(C)カチオン重合開始剤は、加熱によりカチオン種を発生して重合を開始させる化合物であり、例えば、下記式(I)～(XV)で示されるヘキサフルオロアンチモネート塩、ペンタフルオロヒドロキシアнтиモネート塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアルセネート塩及びその他のカチオン重合開始剤を挙げることができる。



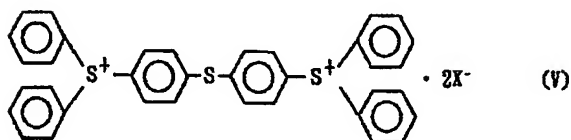
(上記式中、Arはアリール基、例えばフェニル基を表わし、X⁻はPF₆⁻、SbF₆⁻又はAsF₆⁻を表わす。)



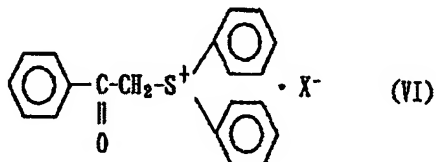
(上記式中、 R^{20} は炭素数1～12のアルキル基もしくはアルコキシ基を表わし、 r は0～3の整数を表わし、 X^- は PF_6^- 、 SbF_6^- 又は AsF_6^- を表わす)



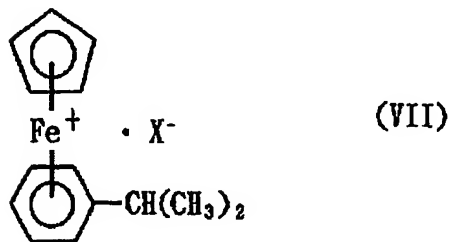
(上記中、 Y^- は PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 又は $\text{SbF}_6(\text{OH})^-$ を表わす。)



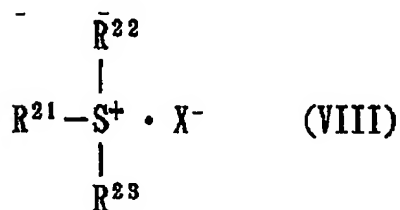
(上記式中、 X^- は PF_6^- 、 SbF_6^- 又は AsF_6^- を表わす。)



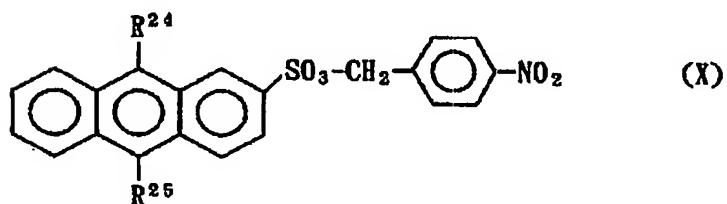
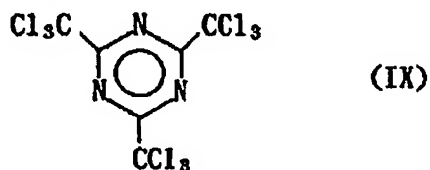
(上記式中、 X^- は PF_6^- 、 SbF_6^- 又は AsF_6^- を表わす。)



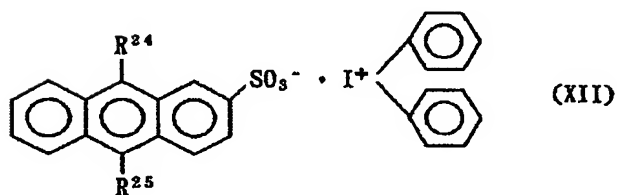
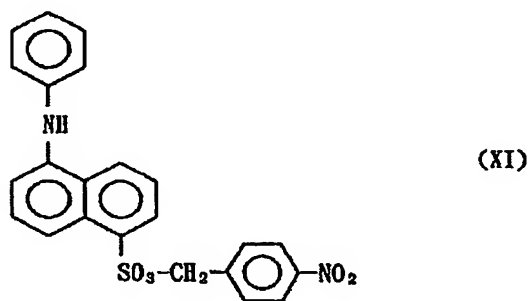
(上記式中、 X^- は PF_6^- 、 SbF_6^- 又は AsF_6^- を表わす。)



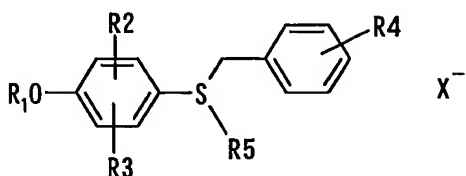
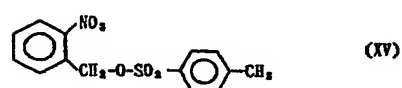
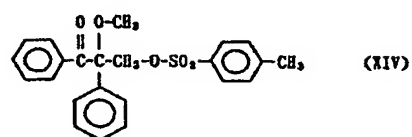
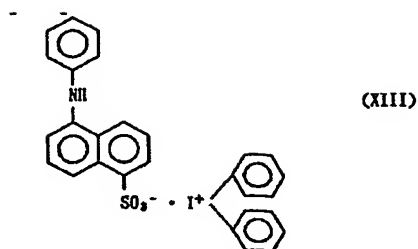
(上記式中、R²¹は炭素数7～15のアラルキル基又は炭素数3～9のアルケニル基を表わし、R²²は炭素数1～7の炭化水素基又はヒドロキシフェニル基を表わし、R²³は酸素原子又は硫黄原子を含有していてもよい炭素数1～5のアルキル基を表わし、X⁻はPF₆⁻、SbF₆⁻又はAsF₆⁻を表わす。)



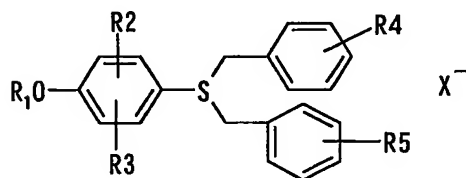
(上記式中、R²⁴及びR²⁵はそれぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基もしくはアルコキシ基を表わす。)



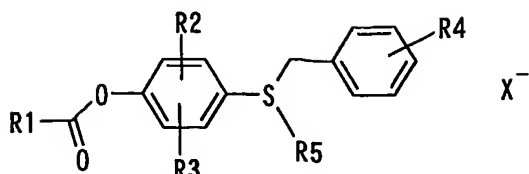
(上記式中、R²⁴及びR²⁵はそれぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基もしくはアルコキシ基を表わす。)



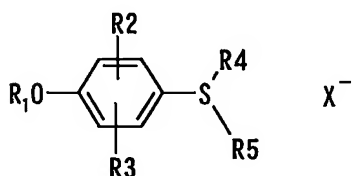
(上記式中、R1は水素原子、COCH₃基、COOCH₃基のいずれか；R2、R3はそれぞれ、水素原子、ハロゲン、炭素数1～4のアルキル基のいずれか；R4は水素原子、メチル基、メトキシ基、ハロゲン原子のいずれか；R5は炭素数1～4のアルキル基；XはSbF₆⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、BF₄⁻のいずれかを表す。)



(上記式中、R1は水素原子、アセチル基、メトキシカルボニル基、メチル、エポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、ベンゾイル基、フェノキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、9-フロオレニルメトキシカルボニル基、p-メトキシベンジルカルボニル基のいずれか；R2、R3はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基のいずれか；R4、R5は水素原子、メチル基、メトキシ基、ハロゲン原子のいずれか；XはSbF₆⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、BF₄⁻のいずれかを表す。)



(上記式中、R1はエトキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、トリフロオロメチル基のいずれか；R2、R3はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基のいずれか；R4は水素、メチル基、メトキシ基、ハロゲン原子のいずれか；R5は炭素数1～4のアルキル基のいずれか；X⁻はSbF₆⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、BF₄⁻のいずれかを表す。)



(上記式中、R1は水素原子、アセチル基、メトキシカルボニル基、メチル基、エポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、ベンゾイル基、フェノキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、9-フロオレニルメトキシカルボニル基、p-メトキシベンジルカルボニル基のいずれか；R2、R3はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基のいずれか；R4、R5はメチル基、エチル基のいずれか；X⁻はSbF₆⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻のいずれかを表す。)

(C) カチオン重合開始剤としては市販品を使用することもできる。市販品としては、例えば、スルホニウム塩系のカチオン重合開始剤であるS I-100L、S I-60L（以上三新化学工業製）、C P-66（旭電化工業製）などを挙げる事ができる。

また、これらのカチオン重合開始剤の他に、アルミ、又はチタンとベータジケトン類とのキレート化合物とシラノール基を持つ化合物またはビスフェノールSとを

組み合わせたものも使用できる。アルミ又はチタンに配位するベータジケトン類としては、アセチルアセトン、アセト酢酸エステルが挙げられる。これらキレート化合物としては、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート（商品名ALCH-TR、川研ファインケミカル）、アルミニウムトリスアセチルアセトナートが挙げられる。

本発明の熱硬化型樹脂組成物には、上記（A）成分、（B）成分、（C）成分及び必要に応じて加えられる（D）成分以外に、着色顔料、体質顔料などの顔料類、ポリオール樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポキシ化ポリブタジエン樹脂などの改質樹脂、無機又は有機樹脂微粒子、溶剤、染料などを配合してもよい。

尚、改質樹脂の配合量は、（E）エポキシ組成物100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは5～10重量部である。

本発明の熱硬化型樹脂組成物は、以上に述べた各成分を従来公知の方法、例えば、ディソルバーなどの攪拌機にて均一になるまで、攪拌することにより調製することができる。攪拌時の温度は、10℃～60℃の範囲にあることが好ましい。

本発明において、（E）エポキシ組成物中、（A）成分は10～99重量%、好ましくは30～98重量%、より好ましくは50～97重量%であり、（B）成分は90～1重量%、好ましくは70～2重量%、より好ましくは50～3重量%である。（A）成分が10重量%未満になると、得られる硬化物の透明性、靱性が劣り、一方、（A）成分が99重量%を超えると、経済的に好ましくない。

本発明の熱硬化型樹脂組成物における（C）成分の割合は、（E）エポキシ組成物100重量部に対し、0.01～20重量部、好ましくは0.1～10重量部、

さらに好ましくは1～5重量部である。

本発明の熱硬化型樹脂組成物の第2の実施形態においては、(E)エポキシ組成物100重量部に対し、更に(D)成分を添加する。(D)成分を添加することによって、硬化物の透明性、靱性がより向上する。(D)成分を加える割合は、

(E)エポキシ組成物100重量部に対し、1～50重量部、好ましくは2～30重量部、さらに好ましくは5～20重量部である。(D)成分の添加量が1重量部未満では、(D)成分の添加効果がなく、一方、(D)成分の添加量が50重量部を超えると、得られる硬化物の寸法安定性、耐熱性が低下する。

本発明の熱硬化型樹脂組成物は、40～250℃、好ましくは45～240℃の温度で3～12時間加熱することにより硬化させることができる。

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

尚、「%」及び「部」は、特に示す場合を除くほか「重量%」及び「重量部」を示す。

[合成例1] (A) 非エステル型脂環式エポキシ化合物A-1の合成

前記式(2)の化合物の一例であるビスクロヘキシル-3, 3'-ジエン406gと、酢酸エチル1217gを反応器に仕込み、窒素を気相部に流しながら、且つ、反応器内の温度を37.5℃に保ちながら約3時間かけて30重量%過酢酸の酢酸エチル溶液(水分率0.41重量%)457gを滴下した。滴下終了後、40℃で1時間攪拌を行いエポキシ化反応を終了した。続いて反応器を30℃まで冷却し、反応粗液を水洗した。その後70℃/20mmHg(2660Pa)で反応粗液から低沸成分を除去し、エポキシ化合物(ビスクロヘキシル-3, 4, 3', 4'-ジエポキシド)415gを得た。得られたエポキシ化合物をA-1とする。A-1のオキシ

ラン酸素濃度は14.7重量%で、収率は85%であった。

得られたA-1を¹H-NMRを用いて分析したところ、 δ 4.5~5 ppm付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、 δ 2.9~3.1 ppm付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認された。よって、A-1が、前記式(1)の構造の非エステル型脂環式エポキシ化合物であることが確認された。

[合成例2] (A) 非エステル型脂環式エポキシ化合物A-2の合成

前記式(4)の化合物の一例であるシクロオクタジエン108gと、酢酸エチル108gを反応器に仕込み、窒素を気相部に流しながら、且つ、反応器内の温度を30℃になるように保ちながら約3時間かけて30重量%過酢酸の酢酸エチル溶液(水分率0.41重量%)532gを滴下した。滴下終了後、30℃で5時間攪拌を行いエポキシ化反応を終了した。続いて反応器を20℃まで冷却し、攪拌状態の反応粗液に86.9gの炭酸ソーダを加えた後、更に10%NaOH水溶液219gを加え、静置し、下相の水相を抜き出した。この操作を3回繰り返した後に、残った有機相に対して250gの脱イオン水を加えて、残存する中和塩の洗浄を二回行った。その後、60℃/20mmHg(2660Pa)で反応粗液から低沸成分を除去し、ジエポキシ化合物(シクロオクタン-1,2,5,6-ジエポキシド)112.3gを得た。得られたジエポキシ化合物をA-2とする。A-2の収率は80.2%であった。

[合成例3] (A) 非エステル型脂環式エポキシ化合物A-3の合成

前記式(6)の化合物の一例である3a,4,7,7a-テトラヒドロインデン240gと、酢酸エチル480gを反応器に仕込み、窒素を気相部に流しながら、且つ、反応器内の温度を30℃になるように保ちながら約3時間かけて30重量%過酢酸の酢酸エチル溶液(水分率0.41重量%)1220gを滴下した。滴下終了後、30℃で6時間攪拌を行いエポキシ化反応を終了した。続いて反応器を20℃まで冷却し、攪拌状態の反応粗液に398gの炭酸ソーダを加えた後、更に10%NaOH水溶液1500gを加え、静置し、下相の水相を抜き出した。続いて、残った

有機相に対して1000gの脱イオン水を加えて、残存する中和塩の洗浄を行った。その後、40℃/10mmHg (1330Pa) で反応粗液から低沸成分を除去し、ジエポキシ化合物 (3a, 4, 7, 7a-テトラヒドロインデンのジエポキシ化合物) 243gを得た。得られたジエポキシ化合物をA-3とする。A-3の収率は80%であった。

[合成例4～5] (D) エポキシ基を有するアクリル樹脂の合成

攪拌器、還流冷却管、滴下ろうと、温度計を備えたフラスコに表1に示される3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート (商品名CEL-2021) を233g仕込む。そして空気を吹き込みながら105～110℃に昇温し、表1に示されるモノマーと開始剤を3時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間攪拌を行い反応を終了した。

合成例4で得られたアクリル樹脂D-1及び合成例5で得られたアクリル樹脂D-2は、共にエポキシ基の他に水酸基も有する。

表1

(D)成分の合成			合成例4	合成例5
単 量 体	脂環エポキシ樹脂	CEL-2021 (g)	233	233
	アクリルモノマー	MMA (g)	55	65
		n-BMA (g)	15	10
		HEMA (g)	20	15
		CYM M-100 (g)	10	
		GMA (g)		10
重合開始剤		AIBN (g)	3	3
重合禁止剤		MEHQ (g)	0.3	0.3
(D)成分			D-1	D-2
分析値		水酸基価(mg-KOH/g)	23.6	18.3
		オキシラン酸素濃度(重量%)	8.0	8.5

MMA：メチルメタクリレート

n-BMA：n-ブチルメタクリレート

HEMA：ヒドロキシエチルメタクリレート

GMA：グリシジルメタクリレート

AIBN：アゾビスイソブチロニトリル

MEHQ：パラメトキシフェノール

[実施例 1～11 及び比較例 1～3]

攪拌器、温度計を備えた 500ml のフラスコに表 2 及び表 3 に示される各成分を加え、30℃で 20 分間攪拌して、熱硬化型樹脂組成物を得た。こうして得られた熱硬化型樹脂組成物を、離型フィルムを張ったガラス板上の深さ 1mm のテフロン（登録商標）製型枠の中に注型し、その上に離型フィルムを張ったガラス板を載せて下記の条件で樹脂組成物を硬化させ試験片とした。

実施例 1、3、4、6、7、8、9 及び比較例 1、2 では、50℃で 4 時間加熱後、180℃で 2 時間加熱し、硬化させた。

実施例 2、5、10、11 及び比較例 3 では、70℃で 3 時間加熱後、180℃で 2 時間加熱し、硬化させた。

こうして得られた硬化試験片について、ガラス転移点、熱分解温度、寸法安定性、透明性を測定した。結果を表 2 及び表 3 に示す。

実施例、比較例で用いた測定・評価方法を以下に示す。

・ガラス転移点の測定：TMA SS6100（セイコーインストルメント社製）を用いて、荷重 50 g、昇温速度 5℃/分で測定を行った。

・熱分解温度の測定：TG-DTA を用いて熱分解温度の測定を行った。3%重量減の温度を熱分解温度とした。

・寸法安定性としての体積膨張率の測定：樹脂組成物の比重を比重瓶にて測定し、硬化物である試験片の比重は水中置換法にて測定し、下式から体積膨張率を算出した。体積膨張率が 0 に近いほど硬化時の寸法安定性がよい。

$$\{1 - (\text{硬化物の比重} / \text{組成物の比重})\} \times 100 (\%)$$

・透明性の測定：透過率測定装置を用いて、450nm の透過率を測定した。

表2

(成分(A)~(D):単位:g)

成分		実 施 例							比較例
		1	2	3	4	5	6	7	
(A)	A-1	80	75	97	65	50			
	A-2						50		
	A-3							50	
(B)	CEL-2021P	15	15	3	30	30	40	45	60
	EHPE-3150	5				20			
(C)	SI-60L	0.6		0.6	0.6		0.8	0.6	0.8
	ALCH-TR		0.2			0.15			
	ビスフェノールS		0.2			0.15			
(D)	D-1		10					10	40
	D-2				5		10		
ガラス転移点(°C)		256	222	275	208	194	179	186	161
熱分解温度(°C)		245	233	256	219	210	197	206	188
体積膨張率(%)		-0.85	-1.36	-0.06	-1.92	-2.02	-2.37	-2.18	-3.79
透明性 (%)		89.5	88.3	90.5	93.1	92.9	94.0	85.6	96.3

表3

(成分(A)~(C):単位:g)

成分		実 施 例				比 較 例	
		8	9	10	11	2	3
(A)	A-1	60	20	30			
	A-2				50		
(B)	CEL-2021P			40	25		50
	EHPE-3150	20	40	30	25	50	
	HBE-100					50	50
	DME-100	20	40				
(C)	SI-100L	0.6	0.5			0.6	
	ALCH-TR			0.2	0.25		0.2
	ビスフェノールS			0.2	0.25		0.2
ガラス転移点(°C)		211	189	192	181	190	143
熱分解温度(°C)		231	202	210	221	207	178
体積膨張率(%)		-1.01	-1.79	-1.83	-2.08	-3.14	-4.63
透明性 (%)		89.9	91.2	94.5	86.2	92.3	83.2

産業上の利用可能性

本発明の熱硬化型樹脂組成物は、カチオン重合開始剤の存在下で、効率よく硬化させることができ、硬化物は、透明性、耐熱性、寸法安定性に優れている。

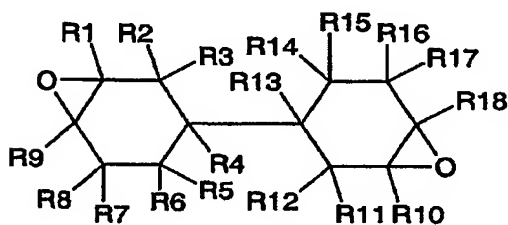
請 求 の 範 囲

1. (A) 分子内に 2 個の脂環式エポキシ基を有し、エステル結合を有さない非エステル型脂環エポキシ化合物 10～99 重量%、及び、(B) 上記 (A) と異なるエポキシ化合物 90～1 重量%、((A) と (B) の合計は 100 重量%) からなる (E) エポキシ組成物 100 重量部に対し、(C) カチオン重合開始剤 0.01～20 重量部を配合してなる熱硬化型樹脂組成物。

2. さらに、該 (E) エポキシ組成物 100 重量部に対し、(D) 上記 (A) 及び (B) 以外のエポキシ基を有するアクリル樹脂 50 重量部以下を配合してなる請求項 1 に記載の熱硬化型樹脂組成物。

3. (D) エポキシ基を有するアクリル樹脂が、エポキシ基の他に水酸基も有するものであることを特徴とする請求項 2 に記載の熱硬化型樹脂組成物。

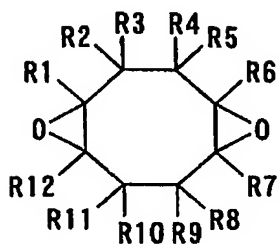
4. (A) 非エステル型脂環エポキシ化合物が構造式 (1) で表されるエポキシ化合物であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の熱硬化型樹脂組成物。



式(1)

(式中で R1～R18 は、それぞれ同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

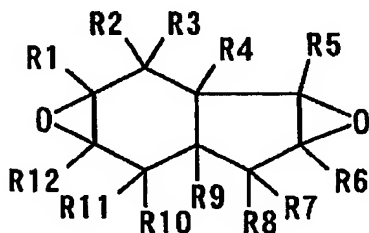
5. (A) 非エステル型脂環エポキシ化合物が構造式 (3) で表されるエポキシ化合物であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の熱硬化型樹脂組成物。



式(3)

(式中でR1～R12は、それぞれ同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

6. (A) 非エステル型脂環エポキシ化合物が構造式(5)で表されるエポキシ化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の熱硬化型樹脂組成物。



式(5)

(式中でR1～R12は、それぞれ同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

7. 請求項1～6のいずれか1項に記載の熱硬化型樹脂組成物を、加熱により硬化させた透明材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012426

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08G59/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C08G59/00-59/72

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2004-204228 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 22 July, 2004 (22.07.04), Full text (Family: none)	1, 4, 7
E,A	JP 2004-262874 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 24 September, 2004 (24.09.04), Full text (Family: none)	1-7
P,A	JP 2004-99467 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 02 April, 2004 (02.04.04), Full text (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 November, 2004 (22.11.04)

Date of mailing of the international search report
07 December, 2004 (07.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012426

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2004-182648 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 02 July, 2004 (02.07.04), Full text (Family: none)	1-7
X	JP 9-124767 A1 (Toppan Printing Co., Ltd.), 13 May, 1997 (13.05.97), Full text (Family: none)	1-3, 7
X	JP 2003-73457 A1 (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 12 March, 2003 (12.03.03), Full text (Family: none)	1-3, 7
X	JP 2000-109780 A1 (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 18 April, 2000 (18.04.00), Full text (Family: none)	1, 7
X	JP 11-1631 A1 (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 06 January, 1999 (06.01.99), Full text (Family: none)	1, 7
X	JP 2003-519705 A1 (3M ESPE AG.), 24 June, 2003 (24.06.03), Full text & WO 2001/051540 A2	1, 7
A	JP 61-213204 A1 (Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.), 22 September, 1986 (22.09.86), Full text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl⁷ C08G59/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl⁷ C08G59/00-59/72

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	JP 2004-204228 A1 (ダイセル化学工業株式会社) 2004. 07. 22, 全文 (ファミリーなし)	1, 4, 7
E A	JP 2004-262874 A1 (ダイセル化学工業株式会社) 2004. 09. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-7
P A	JP 2004-99467 A1 (ダイセル化学工業株式会社) 2004. 04. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 11. 2004

国際調査報告の発送日

07.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加賀 直人

4 J

9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2004-182648 A1 (ダイセル化学工業株式会社)2004. 07. 02, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7
X	JP 9-124767 A1 (凸版印刷株式会社)1997. 05. 13, 全文 (ファミリーなし)	1 - 3, 7
X	JP 2003-73457 A1 (旭電化工業株式会社)2003. 03. 12, 全文 (ファミリーなし)	1 - 3, 7
X	JP 2000-109780 A1 (大日本インキ化学工業株式会社)2000. 04. 18, 全文 (ファミリーなし)	1, 7
X	JP 11-1631 A1 (東洋インキ製造株式会社)1999. 01. 06, 全文 (ファミリーなし)	1, 7
X	JP 2003-519705 A1 (スリーエム エスペ アーゲー)2003. 06. 24, 全文 & WO 2001/051540 A2	1, 7
A	JP 61-213204 A1 (山陽国策パルプ株式会社)1986. 09. 22, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7